

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. Oktober 2001 (11.10.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 01/74750 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 39/16, 37/68 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03114
- (22) Internationales Anmeldedatum: 19. März 2001 (19.03.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 15 864.1 30. März 2000 (30.03.2000) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BÖDIGER, Michael [DE/US]; 2108 Sand Mist Circle, League City, TX 77573 (US). NEUMANN, Rainer [DE/DE]; Klieberstr. 92, 47803 Krefeld (DE). HEYDENREICH, Frieder [DE/DE]; Haydnstr. 20, 40593 Düsseldorf (DE). PREIN, Michael [DE/DE]; Oude Holveweg 9, B-2930 Brasschaat (BE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/74750 A1

(54) Title: SUBSTANCE MIXTURE CONTAINING BISPHENOL A

(54) Bezeichnung: STOFFGEMISCH ENTHALTEND BISPHENOL A

(57) Abstract: The invention relates to substance mixtures, containing bisphenol A, two methods for production thereof and use thereof for production of polymeric materials.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Stoffgemische enthaltend Bisphenol A sowie zwei Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polymerwerkstoffen.

Stoffgemisch enthaltend Bisphenol A

Die vorliegende Erfindung betrifft Stoffgemische enthaltend Bisphenol A sowie zwei
5 Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung zur Herstellung von Polymerwerkstoffen.

Bis(4-hydroxyaryl)alkane, im Folgenden Bisphenole genannt, sind als Ausgangs-
stoffe oder als Zwischenprodukte zur Herstellung einer Vielzahl kommerzieller Pro-
10 dukt von Bedeutung. Bisphenole können durch die Kondensation von Phenolen und Carbonylverbindungen hergestellt werden. Dabei können substituierte Phenole oder unsubstituiertes Phenol verwendet werden.

Von besonderer technischer Bedeutung ist das Kondensationsprodukt aus der Reak-
15 tion zwischen Phenol und Aceton, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A, BPA, p,p-BPA). BPA dient als Ausgangsstoff zur Herstellung verschiedenartiger Polymerwerkstoffe wie beispielsweise Polyarylate, Polyetherimide, Polysulfone und modifizierter Phenol-Formaldehydharze. Bevorzugte Anwendungsgebiete liegen in der Herstellung von Epoxyharzen und Polycarbonaten.

20 Verfahren zur Herstellung von Bisphenolen durch sauerkatalysierte Umsetzung von Phenolen mit Carbonylverbindungen sind beispielsweise bekannt aus US-A 2 775 620 und aus EP-A-0 342 758.

25 Bisphenole allgemeiner Struktur können nach Verfahren hergestellt werden, die den Verfahren zur Herstellung von BPA analog sind.

Phenolharze sind Kunstharze, die durch Kondensation von Phenolen (bzw. Bisphenol A) mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, durch Derivatisierung der dabei

resultierenden Kondensate oder durch Addition von Phenolen an ungesättigten Verbindungen, wie z.B. Acetylen, Terpene oder natürliche Harze gewonnen werden.

5 Als Epoxidharze, bezeichnet man sowohl oligomere Verbindungen mit mehr als einer Epoxidgruppe pro Mol, die zur Herstellung von Duroplasten eingesetzt werden, als auch die entsprechenden Duroplasten selbst. Die Umwandlung der Epoxidharze erfolgt über Polyadditionsreaktionen mit geeigneten Härtern bzw. durch Polymerisation über die Epoxid-Gruppe. Über 90 % der heutigen Weltproduktion erfolgt durch Umsetzung von Bisphenol A mit Epichlorhydrin.

10

Unter dem Begriff Formaldehydharze werden die techn. sehr wichtigen Harnstoff-, Melamin-, Phenol- und im weiteren Sinne auch die Furanharze zusammengefasst, die durch Kondensation von Formaldehyd mit Harnstoff, Melamin, Phenol oder Phenolen (u.a. Bisphenol A) und Furfurylalkohol als NH- bzw. OH-Gruppen enthaltenden

15 Monomere hergestellt werden.

20

Polymerwerkstoffe wie beispielsweise Phenolharze, Epoxidharze oder Formaldehydharze können unter Verwendung von Bisphenol A als einem Rohstoff hergestellt werden. Nachteilig dabei ist, dass Bisphenol A in reiner Form teuer ist, ausserdem ist

20 nachteilig, dass das Eigenschaftsniveau der genannten Polymerwerkstoffe, wenn sie unter Verwendung von reinem Bisphenol A als einem Rohstoff hergestellt werden, nicht optimal ist.

25

Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polymerwerkstoffen beispielsweise Phenolharzen, Epoxidharzen oder Formaldehydharzen bereitzustellen, dass die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

30

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung von Stoffgemischen enthaltend Bisphenol A und Nebenprodukte, die bei der Herstellung von

Bisphenol A anfallen, zur Herstellung von Polymerwerkstoffen, wie z.B. Phenolharzen, Epoxidharzen oder Formaldehydharzen.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Stoffgemisch enthaltend Bisphenol A und Nebenprodukte, die bei der Herstellung von Bisphenol A anfallen.

Das erfindungsgemäße Stoffgemisch enthält (Angaben in Gew.-%):

10 p,p-BPA: 35 bis 75, bevorzugt 40 bis 65
o,p-BPA: 5 bis 25, bevorzugt 10 bis 20
Summe Bisphenole (*p,p*-BPA + *o,o*-BPA): 50 bis 80, bevorzugt 60 bis 70
Nebenprodukte, die bei der Herstellung von Bisphenol A anfallen: 50 bis 20, bevorzugt 40 bis 30.

15 Die Summe der Gewichtsanteile aus p,p-BPA und o,p-BPA und den Nebenprodukten beträgt 100 Gew.-%.

20 Nebenprodukte, die bei der Herstellung von Bisphenol A anfallen, sind erfindungsgemäß Isomere des para-para-Bisphenol A, Chromane, Indane, Phenole, höhere Kondensate aus den genannten Stoffen, sowie weitere Verbindungen, deren Struktur im Einzelnen nicht geklärt ist.

Die erfindungsgemäßen Stoffgemische können zusätzlich zwischen 0 und 90 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 60 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-%
25 Phenol, bezogen auf die Gesamtmasse der damit entstehenden Mischung enthalten.

Eine von der erfindungsgemäßen Zusammensetzung abweichende Zusammensetzung ist für die Herstellung von z.B. Phenolharzen nachteilig. Wird beispielsweise der Anteil der hochreaktiven Komponente Phenol auf über 60 Gew.-% gesteigert, so wird in
30 den gängigen Verfahren zur Herstellung von z.B. Platten auf Basis thermohärtender Harze, die Reaktionsgeschwindigkeit zu hoch. Das erfindungsgemäße Gemisch zeigt

gegenüber reinem Phenol Vorteile in der Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Polymeraufbau durch gezielte Einführung von Vernetzungs- und Verzweigungsstellen.

- 5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Verwendung der genannten Stoffgemische zur Herstellung von Polymerwerkstoffen, beispielsweise Phenolharzen, Epoxidharzen oder Formaldehydharzen.

- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind weiterhin drei verschiedene Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Stoffgemische die in den beiden folgenden Absätzen beschrieben sind:

- 15 Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Stoffgemisches, wobei im Verfahren zur Herstellung von Bisphenol A der bei der Kristallisation und Filtration anfallenden Mutterlauge nach der Entwässerung ein Teilstrom entnommen wird, der, bevorzugt nach Abtrennung noch vorhandenen Phenols, inertisiert wird und danach abgefüllt wird.

- 20 Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Stoffgemisches, wobei im Verfahren zur Herstellung von Bisphenol A der bei der Kristallisation und Filtration anfallenden Mutterlauge nach der Entwässerung ein Teilstrom entnommen wird und einer Umlagerungsreaktion bei Temperaturen zwischen 50°C und 90°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 h an einem sauren Ionenaustauscher zugeführt wird (ein Teil der Nebenprodukte wird dabei zu p,p-Bisphenol A umgelagert) und diesem umgelagerten Produkt ein Teilstrom entnommen wird, der, bevorzugt nach Abtrennung noch vorhandenen Phenols, inertisiert wird und danach abgefüllt wird.
- 25

- 30 Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Stoffgemisches, wobei im Verfahren zur Herstellung von Bisphenol A der bei der Kristallisation und Filtration anfallenden Mutterlauge nach der Entwässerung ein Teilstrom entnommen wird, dieser anschließend bevorzugt einer Umlagerungsreaktion bei Temperaturen zwischen 50

und 90°C und Verweilzeiten von 2 bis 12 h an einem sauren Ionenaustauscher zugeführt wird (ein Teil der Nebenprodukte wird dabei zu p,p'-Bisphenol A umgelagert) und anschließend durch destillative Verfahren aufkonzentriert wird, diesem anschließend durch Kristallisation bei einer Temperatur von 40 bis 50°C und einer Verweilzeit von 1 bis 6 Stunden ein kristallisiertes Bisphenol A Phenoladdukt entzogen und durch Filtration abgetrennt wird und das verbleibende flüssige Gemisch, bevorzugt nach Abtrennung noch vorhandenen Phenols, inertisiert und danach abgefüllt wird.

Die vorliegende Erfindung hat zahlreiche Vorteile, insbesondere haben die erfindungsgemäßen Stoffgemische eine hohe Qualität und eine gute Lagerstabilität. Sie dienen als Rohstoffe zur Herstellung hochwertiger Polymerwerkstoffe wie beispielsweise Phenolharzen, Epoxidharzen oder Formaldehydharzen.

Die erfindungsgemäßen Stoffgemische werden bevorzugt mit Phenol verdünnt, dabei ist das eingesetzte Phenol vorzugsweise sauerstofffrei, säurefrei, alkalifrei und metallfrei.

Die erfindungsgemäßen Stoffgemische werden bevorzugt unter inerten Bedingungen, d.h. insbesondere ohne Sauerstoffzutritt hergestellt.

Die erfindungsgemäßen Stoffgemische haben als Rohstoff für die Herstellung der genannten Polymerwerkstoffe Vorteile gegenüber reinem Bisphenol A. Beispielsweise ist die Kontrolle der Polymerisationsgeschwindigkeit einfacher, außerdem werden gezielt Vernetzungs- und Verzweigungsstellen durch die erfindungsgemäßen Stoffgemische in die genannten Polymerwerkstoffe eingeführt.

Eine Zusammensetzung der Stoffgemische die von der erfindungsgemäßen Zusammensetzung abweicht, ist für die Herstellung von Polymerwerkstoffen wie beispielsweise Phenolharzen nachteilig. Wird beispielsweise der Anteil der hochreaktiven Komponente Phenol auf über 60 Gew.-%, insbesondere über 90 Gew.-% gesteigert, so wird in den gängigen Verfahren zur Herstellung von Erzeugnissen, beispielsweise

Platten auf Basis thermohärtender Harze, die Reaktionsgeschwindigkeit zu hoch. Die erfindungsgemäßen Stoffgemische zeigen gegenüber reinem Phenol Vorteile in der Kontrolle der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Polymeraufbau durch gezielte Einführung von Vernetzungs- und Verzweigungsstellen in die Polymerwerkstoffe.

5

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von BPA beruht bevorzugt auf der säurekatalysierten Umsetzung von Phenol mit Aceton, wobei bevorzugt ein Mengenverhältnis Phenol:Aceton von größer als 5 : 1 in der Reaktion eingestellt wird. Als saure Katalysatoren können homogene wie auch heterogene Brönstedsäuren oder
10 Lewissäuren genutzt werden, so beispielsweise starke Mineralsäuren wie Salzsäure oder Schwefelsäure. Bevorzugt kommen gelförmige oder makroporöse sulfonierte vernetzte Polystyrolharze (saure Ionentauscher) zum Einsatz. Die nachfolgenden Ausführungen beziehen sich auf ein Verfahren zur Herstellung unter Nutzung von sauren Ionentauschern als Katalysatoren.

15

Zur Erzielung hoher Selektivitäten kann die Umsetzung von Phenol mit Aceton in Gegenwart geeigneter Mercaptoverbindungen als Cokatalysatoren durchgeführt werden. Diese können entweder homogen in der Reaktionslösung gelöst sein oder über ionische oder kovalente Bindungen an der sulfonierten Polystyrolmatrix fixiert werden.
20 Die Reaktionseinheit ist bevorzugt ein Schichtbett oder Wirbelbett, die auf- oder abwärts durchflossen werden, oder eine Kolonne nach Art einer Reaktivdestillationskolonne.

25

Bei der Umsetzung von Phenol mit Aceton in Gegenwart saurer Katalysatoren und Mercaptoverbindungen als Cokatalysatoren entsteht eine Produktmischung, die neben nicht umgesetztem Phenol und gegebenenfalls Aceton in erster Linie BPA und Wasser enthält. Daneben treten in geringen Mengen typische Nebenprodukte der Kondensationreaktion auf, so beispielsweise 2-(4-hydroxyphenyl)-2-(2-hydroxyphenyl)propan (o,p-BPA), substituierte Indene, Hydroxyphenyl-indanole, Hydroxyphenyl-chromane, substituierte Xanthene und höher kondensierte Verbindungen mit drei
30 oder mehr Phenylringen im Molekülgerüst.

Die genannten Nebenprodukte wie auch Wasser, Phenol und Aceton können die Eignung von BPA zur Herstellung von Polymeren beeinträchtigen und müssen durch geeignete Verfahren abgetrennt werden. Insbesondere zur Herstellung von Polycarbonat werden üblicherweise hohe Reinheitsanforderungen an den Rohstoff BPA gestellt.

Die Aufarbeitung und Reingung von BPA erfolgt üblicherweise durch eine mehrstufige Kaskade von geeigneten Reinigungsverfahren wie beispielsweise Suspensionskristallisation, Schmelzekristallisation, Destillation und Desorption. In einer technisch bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Abtrennung von BPA aus der Reaktionsmischung in Form eines etwa äquimolaren kristallinen Addukts mit Phenol durch Abkühlen der Reaktionsmischung unter Auskristallisieren des BPA/Phenol-Addukts. Die Kristallisation erfolgt bevorzugt als Suspensionskristallisation. Unter Suspensionskristallisation versteht man die Kristallisation aus einer Flüssigkeit durch Abkühlung, wobei die Kristalle mit der Flüssigkeit eine Suspension (fest-flüssig) bilden. Die BPA/Phenol-Adduktkristalle werden anschließend durch eine geeignete Apparatur zur Fest-Flüssigtrennung wie Drehfilter oder Zentrifugen von der Flüssigphase abgetrennt und erforderlichenfalls der weiteren Reinigung zugeführt. So erhaltene Adduktkristalle weisen typischerweise eine Reinheit von größer als 99 Gew.-% BPA bezogen auf die Nebenkompenten bei einem Phenolanteil von ca. 40 Gew.-% auf. Durch Waschen mit geeigneten Lösungen, die typischerweise eine oder mehrere Komponenten aus der Gruppe Aceton, Wasser, Phenol, BPA und Nebenkompenten enthalten, können die Adduktkristalle von oberflächlich anhaftenden Verunreinigungen befreit werden.

Der bei der Fest-Flüssigtrennung anfallende Flüssigstrom (Mutterlauge) enthält Phenol, BPA, bei der Reaktion entstandenes Wasser, nicht umgesetztes Aceton und ist angereichert an den bei der BPA-Herstellung typischerweise anfallenden Nebenkompenten. Dieser Mutterlauge nstrom wird in einer bevorzugten Ausführungsform in die Reaktionseinheit zurückgeführt. Um die katalytische Aktivität der sauren Ionen-

tauscher aufrecht zu erhalten wird zuvor entstandenes Wasser bevorzugt durch Destillation entfernt, wobei auch gegebenenfalls noch vorhandenes Aceton aus der Mutterlauge entfernt wird. Der so erhaltene entwässerte Reaktionsstrom wird um Phenol und Aceton ergänzt und in die Reaktionseinheit zurückgeführt. Alternativ
5 können auch vor Durchführung der Suspensionskristallisation des BPA-Phenol-Addukts Wasser und Aceton ganz oder teilweise destillativ entfernt werden. Bei den genannten Destillationsschritten kann auch eine Teilmenge des in der Reaktionslösung vorhandenen Phenols destillativ abgetrennt werden.

10 Bei einer derartigen Kreislauffahrweise tritt als Problem auf, dass Nebenprodukte der BPA-Herstellung im Kreislaufstrom angereichert werden und zur Desaktivierung des Katalysatorsystem führen können. Um eine übermäßige Anreicherung von Nebenkomponten im Kreislaufstrom zu vermeiden, wird bevorzugt eine Teilmenge des Kreislaufstroms - gegebenenfalls nach teilweiser oder vollständiger destillativer
15 Rückgewinnung von Phenol - aus der Prozesskette als BPA-Harz ausgeschleust.

Außerdem hat es sich als vorteilhaft erwiesen einen Teil oder die Gesamtmenge des Kreislaufstroms nach der Fest-Flüssigtrennung und vor oder nach der Abtrennung von Wasser und Restaceton über eine mit saurem Ionentauscher befüllte Umlage-
20 rungseinheit zu führen. Diese Einheit wird im allgemeinen bei höheren Temperaturen betrieben als die Reaktionseinheit. In dieser Umlagerungseinheit werden unter den vorherrschenden Bedingungen einige der im Kreislaufstrom vorhandenen Nebenkomponten der BPA-Herstellung zu BPA isomerisiert, so dass die Gesamtausbeute an BPA erhöht werden kann.

25 Die im Anschluss an die oben beschriebene Suspensionskristallisation der Reaktionslösung und Fest-Flüssig-Trennung erhaltenen BPA-Phenol-Addukt-kristalle werden erforderlichenfalls weitergehenden Reinigungsschritten zugeführt, wobei die Abtrennung von Phenol und gegebenenfalls die Verringerung der Konzentration an
30 Nebenkomponten erzielt wird.

So können die Adduktkristalle beispielsweise aus Phenol, aus organischen Lösungsmitteln, aus Wasser oder Mischungen der genannten Verbindungen gemäß einer Suspensionskristallisation umkristallisiert werden. Hierbei kann durch die Wahl geeigneter Lösungsmittel auch das in den Adduktkristallen vorhandene Phenol ganz oder teilweise abgetrennt werden. Das gegebenenfalls nach der Umkristallisation im BPA verbleibende Phenol kann anschließend durch geeignete destillative, desorptive oder extraktive Methoden gänzlich abgetrennt werden.

Alternativ kann auch zunächst Phenol aus den Adduktkristallen entfernt werden. Bevorzugte Methoden hierbei sind Desorption der Schmelze mit heißen Inertgasen, Vakuumdestillation oder eine Kombination der genannten Methoden. Auf diesem Wege ist es möglich aus den Adduktkristallen BPA mit einem Restphenolgehalt von weniger als 100 ppm zu gewinnen. Durch geeignete Reaktionsführung und gegebenenfalls Zugabe von Stabilisatoren kann erreicht werden, dass BPA unter der thermischen Belastung der destillativen oder desorptiven Phenolentfernung nicht in nennenswertem Umfang gespalten wird.

In Abhängigkeit von den Verfahrensbedingungen der Suspensionskristallisation aus der Reaktionslösung und der Durchführung der Fest-Flüssigtrennung und Kristallwäsche ist das nach Abtrennung von Phenol aus den Adduktkristallen erhaltene BPA zur Herstellung von polymeren Werkstoffen geeignet. Insbesondere zur Herstellung hochwertiger Werkstoffe wie Polycarbonat kann es nötig sein, das nach Abtrennung von Phenol erhaltene BPA einer weiteren Reinigungsoperation zuzuführen. Die Endreinigung kann erfolgen durch Suspensionskristallisation aus Wasser oder geeigneten organischen Lösungsmitteln, Schmelzekristallisation in Form einer statischen oder dynamischen Schichtkristallisation, Extraktion mit Wasser, wässrigen neutralen, sauren oder basischen Salzlösungen oder geeigneten organischen Lösungsmitteln oder in Form einer ein- oder mehrstufigen Destillation. Durch die Durchführung der genannten Reinigungsoperationen oder einer geeigneten Kombination derselben ist es möglich, BPA mit einer Reinheit von größer als 99,9 Gew.-% zu erhalten, das zur Herstellung hochwertiger Polymerwerkstoff in besonderer Weise geeignet ist.

Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der im beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Bisphenol A bei der Kristallisation und Filtration anfallenden Mutterlauge nach der Entwässerung ein
5 Teilstrom entnommen wird. Dieser Teilstrom entspricht bevorzugt 5 bis 15 Gew.-% der anfallenden Mutterlauge. Dieser Teilstrom enthält vorzugsweise weniger als 0,5 Gew.-% Wasser und vorzugsweise weniger als 0,1 Gew.-% Aceton. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Stoffgemisches wird der genannte Teilstrom bevorzugt
10 filtriert, von Säurespuren bevorzugt vollständig befreit, danach in jedem Fall inertisiert und bei Temperaturen von bevorzugt 60 bis 100°C in Gefäßen, die bevorzugt aus Edelstahl bestehen, abgefüllt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass ein nach dem im vorigen Absatz beschriebenen Verfahren erzeugter Teilstrom bei Temperaturen von bevorzugt 50 bis 70°C, insbesondere 60 bis
15 70°C, besonders bevorzugt 65°C, an einem sauren Ionenaustauscher isomerisiert wird. Dabei werden isomerisierbare Bestandteile beispielsweise o, p-Bisphenol A, zu p,p-Bisphenol A isomerisiert. Die Verweilzeit im Isomerisierungsreaktor beträgt bevorzugt 2 bis 12 Stunden, besonders 3 bis 8 Stunden, besonders bevorzugt 3 bis
20 4 Stunden. Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Stoffgemisches wird der Teilstrom nach der Isomerisierung filtriert, von Säurespuren bevorzugt vollständig befreit, in jedem Fall inertisiert und bei Temperaturen von bevorzugt 60 bis 100°C in Gefäßen, bevorzugt aus Edelstahl, abgefüllt.

Eine weitere bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass der im beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Bisphenol A bei der Kristallisation und Filtration anfallenden Mutterlauge nach der Entwässerung ein Teilstrom entnommen wird. Dieser Teilstrom entspricht vorzugsweise 5
25 bis 15 % der anfallenden Mutterlauge. Dieser Teilstrom enthält vorzugsweise unter 0,5 Gew.-% Wasser und unter 0,1 Gew.-% Aceton. Der Teilstrom wird dann einer Umlagerungsreaktion bei Temperaturen zwischen 50 und 90°C und Verweilzeiten
30

von 2 bis 12 h an einem sauren Ionenaustauscher umgesetzt. Der Teilstrom wird dann durch destillative Verfahren aufkonzentriert. Hierbei wird im wesentlichen Phenol abgetrennt. Der Phenolgehalt nach der Aufkonzentrierung beträgt bevorzugt weniger als 70 Gew.-%, insbesondere weniger als 60 Gew.-%. Das so aufkonzentrierte Gemisch wird in einer bevorzugt 1- bis 2-stufigen Kristallisation bei einer Temperatur von 40 bis 50°C und einer Verweilzeit von 1 bis 6 Stunden kristallisiert. Das so erhaltene kristallisierte Bisphenol A-Phenol-Addukt wird durch Filtration abgetrennt und dem Hauptstrom der Bisphenol A-Herstellung zugeführt. Das verbleibende flüssige Gemisch enthält ein Teil hiervon wird gegebenenfalls nach weiterer Aufkonzentrierung, wobei weiteres Phenol abgetrennt wird, zur Herstellung des erfindungsgemäßen Stoffgemisches bevorzugt filtriert, von Säurespuren vorzugsweise vollständig befreit, in jedem Fall inertisiert und bei Temperaturen von bevorzugt 80 bis 125°C in Gefäße, die bevorzugt aus Edelstahl bestehen, abgefüllt.

Die erfindungsgemäßen Stoffgemische enthalten bevorzugt zusätzlich Phenol in einem Anteil von 0 bis 90 Gew.-%, insbesondere 0 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 50 Gew.-%

Die Zeichnung Fig. 1 stellt schematisch ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Stoffgemische dar. Die Zeichnung repräsentiert eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung; die Erfindung ist in ihrem Umfang nicht auf die Zeichnung beschränkt.

Der Einheit 1 werden Phenol und Aceton zugeführt, die in Einheit 1 zu Bisphenol A reagieren. In Einheit 2 findet die Kristallisation des Adduktes aus Bisphenol A und Phenol statt. Außerdem findet in Einheit 2 die Abtrennung des kristallisierten Adduktes durch Filtration statt. Das abgetrennte Addukt wird Einheit 3 zugeführt in der die Abtrennung und Aufarbeitung des Bisphenol A erfolgt. Die verbleibende Mutterlauge wird aus Einheit 2 in Einheit 4 überführt, in der die Abtrennung von Wasser (Entwässerung) erfolgt. In Einheit 4 wird ein Anteil von 85 bis 95 Gew.-% unter Zuführung von 2 bis 6 Gew.-% Aceton in Einheit 1 zurückgeführt. Nach Ein-

heit 4 kann ein erfindungsgemäßes Stoffgemisch abgetrennt werden. Der kleinere Teil (5 bis 15 Gew.-%) der in Einheit 4 entwässerten Mutterlauge wird Einheit 5 zugeführt. In Einheit 5 findet die Umlagerung statt. Nach Einheit 5 kann ein erfindungsgemäßes Stoffgemisch abgetrennt werden. Die in Einheit 5 umgelagerten Mutterlauge wird Einheit 6 zugeführt. In Einheit 6 findet die Abtrennung von Phenol 5 die Kristallisation und die Abtrennung von Bisphenol A/Phenol Addukten als Feststoffe durch Filtration statt. Nach Einheit 6 kann aus der verbleibenden Mutterlauge gegebenenfalls nach Abtrennung noch vorhandenen Phenols durch bekannte Verfahren wie z.B. Destillation, Desorption etc. ein erfindungsgemäßes Stoffgemisch abgetrennt werden. Das wiedergewonnene Phenol wird aus Einheit 6 unter Zuführung 10 von 2 bis 6 Gew.-% Aceton der Einheit 1 zugeführt. Die erfindungsgemäßen Stoffgemische, die nach Einheit 4, 5 oder 6 abgetrennt werden, werden der Abfüllung zugeführt.

15 Im Folgenden wird die Erfindung durch Beispiele veranschaulicht, ohne in ihrem Umfang auf die Beispiele beschränkt zu sein.

Im Folgenden werden erfindungsgemäße Stoffgemische und deren Herstellung beispielhaft dargelegt. Die Herstellung erfolgte jeweils in einer Anordnung wie sie in 20 Fig. 1 beschrieben ist.

Die angegebenen Zusammensetzungen der erfindungsgemäßen Stoffgemische beziehen sich auf mehrere Chargen die von jedem Stoffgemisch hergestellt wurden. Bei 25 jeder einzelnen Charge betrug die Summe aller Komponenten 100 Gew.-%.

Nach Einheit 4 wurde ein erfindungsgemäßes Stoffgemisch (BPG 1) abgetrennt.

Nach Einheit 5 wurde ein erfindungsgemäßes Stoffgemisch (BPG 2) abgetrennt.

30 Nach Einheit 6 wurde ein erfindungsgemäßes Stoffgemisch (BPG 3) abgetrennt.

BPG1

	p,p-BPA:	50 bis 60 Gew.-%
	o,p-BPA:	10 bis 20 Gew.-%
	Summe Bisphenole ¹⁾ :	65 bis 75 Gew.-%
5	Trisphenole:	0 bis 5 Gew.-%
	Indane:	0 bis 10 Gew.-%
	Chromane:	5 bis 15 Gew.-%
	Restkomponenten ²⁾ :	30 bis 2 Gew.-%

10 BPG2

	p,p-BPA:	60 bis 70 Gew.-%
	o,p-BPA:	5 bis 15 Gew.-%
	Summe Bisphenole ¹⁾ :	65 bis 75 Gew.-%
	Trisphenole:	0 bis 3 Gew.-%
15	Indane:	0 bis 10 Gew.-%
	Chromane:	5 bis 15 Gew.-%
	Restkomponenten ²⁾ :	30 bis 2 Gew.-%

BPG3

20	p,p-BPA:	35 bis 45 Gew.-%
	o,p-BPA:	10 bis 20 Gew.-%
	Summe Bisphenole ¹⁾ :	55 bis 65 Gew.-%
	Trisphenole:	0 bis 5 Gew.-%
	Indane:	5 bis 15 Gew.-%
25	Chromane:	15 bis 25 Gew.-%
	Restkomponenten ²⁾ :	30 bis 2 Gew.-%

1) p,p-BPA + o,o-BPA

2) Alle Komponenten außer Phenol und Bisphenole (p,p-BPA + o,p-BPA + o,o-BPA). Die Restkomponenten bestehen beispielsweise aus verschiedenen Phenolen, höhermolekularen Kondensaten, Isopropenylphenolen etc.)

Im Folgenden werden Vergleichsbeispiele aufgeführt:

5 BPG4 wurde erhalten wie BPG1, jedoch ohne Entfernung von Säure bzw. Säurespuren. Der Wassergehalt von BPG4 war größer als 0,5 Gew.-%. Nach einer Standzeit von mehr als 5 Tagen zersetzte sich BPG4, das anfänglich einen Gehalt an p,p-BPA von 50,2 Gew.-% und einen Gehalt an Restkomponenten von 29,4 Gew.-% aufwies. Nach der Zersetzung war die Zusammensetzung von BPG4 47,7 Gew.-% p,p-BPA und 32,2 Gew.-% Restkomponenten.

10

BPG5 wurde erhalten wie BPG2, das Edukt für die Umlagerung war dabei ein Gemisch aus 50,2 Gew.-% p,p-BPA und 8,2 Gew.-% Indanen. Die Umlagerung erfolgte unter ungeeigneten Bedingungen bei 80°C und 15 Stunden. Das Resultat war eine erhöhte Indanbildung unter Zersetzung von p,p-BPA. Nach der Umlagerung unter ungeeigneten Bedingungen hatte BPG5 einen Gehalt an p,p-BPA von 42,7 Gew.-% und einen Indangehalt von 15,0 Gew.-%.

15

BPG6 wurde erhalten wie BPG3, jedoch wurden keine inertisierten Bedingungen angewandt. Nach einer Standzeit von über 5 Tagen bei Umgebungsbedingungen wurde eine deutliche Farbverschlechterung ausgedrückt als Iodfarbzahl erhalten. Die Iodfarbzahl erhöhte sich von 300 auf über 1 000. Zusätzlich verringerte sich der Gehalt an p,p-BPA durch Zersetzung.

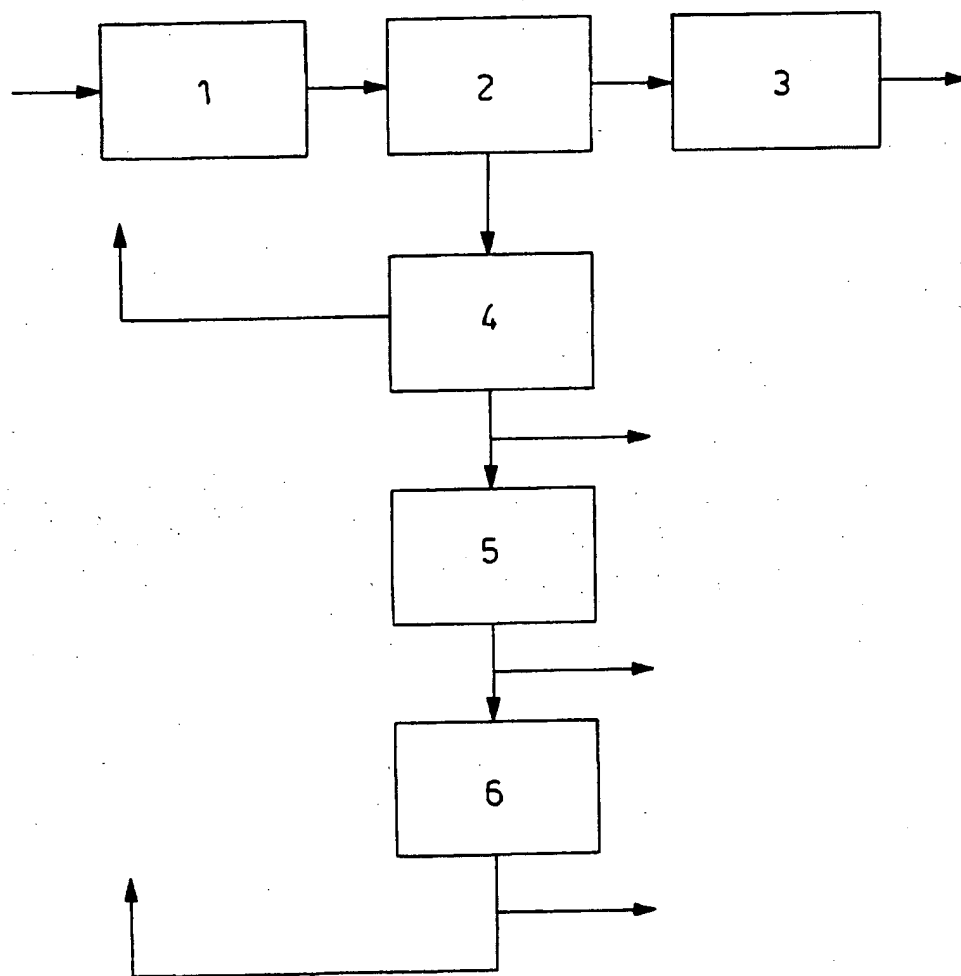
20

Patentansprüche

1. Stoffgemisch enthaltend
 - 5 35 bis 75 Gew.-% p,p-Bisphenol A und
5 bis 25 Gew.-% o,p-Bisphenol A und
20 bis 50 Gew.-% Nebenprodukte, die bei der Herstellung von Bisphenol A
anfallen,
 - 10 wobei die Summe der Gewichtsanteile aus p,p-Bisphenol A und o,p-Bisphenol A 50 bis 80 Gew.-% beträgt und wobei die Summe der Gewichtsanteile aus p,p-Bisphenol A und o,p-Bisphenol A und den Nebenprodukten 100 Gew.-% beträgt.
- 15 2. Stoffgemisch nach Anspruch 1, wobei die Nebenprodukte Isomere des p,p-BPA, Chromane, Indane, Phenole, höhere Kondensate aus den genannten Stoffen, sowie weitere Verbindungen, deren Struktur im einzelnen nicht geklärt ist, sind.
- 20 3. Stoffgemisch nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dass zusätzlich 0 bis 90 Gew.-% Phenol, bezogen auf die Gesamtmasse der dadurch entstehenden Mischung, enthält.
- 25 4. Verwendung des Stoffgemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Polymerwerkstoffen.
5. Verwendung des Stoffgemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Herstellung von Phenolharzen, Epoxidharzen oder Formaldehydharzen.
- 30 6. Verfahren zur Herstellung des Stoffgemisches nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei im Verfahren zur Herstellung von Bisphenol A der bei der

Kristallisation und Filtration anfallenden Mutterlauge nach der Entwässerung ein Teilstrom entnommen wird, der inertisiert wird und danach abgefüllt wird.

7. Verfahren zur Herstellung des Stoffgemisches nach einem der Ansprüche 1
5 bis 3, wobei im Verfahren zur Herstellung von Bisphenol A der bei der
Kristallisation und Filtration anfallenden Mutterlauge nach der Entwässerung
ein Teilstrom entnommen wird, dieser anschließend durch destillative Verfah-
ren aufkonzentriert wird, diesem anschließend durch Kristallisation bei einer
Temperatur von 40 bis 50°C und einer Verweilzeit von 1 bis 6 Stunden ein
10 kristallisiertes Bisphenol A Phenoladdukt entzogen und durch Filtration
abgetrennt wird und das verbleibende flüssige Gemisch inertisiert und danach
abgefüllt wird.

Fig. 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No

PCT/EP 01/03114

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C39/16 C07C37/68

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 552 518 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 28 July 1993 (1993-07-28) column 6, line 25 - line 45 ---	1-5
X	EP 0 758 637 A (BAYER AG) 19 February 1997 (1997-02-19) example 1 ---	1-5
A	EP 0 812 815 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 17 December 1997 (1997-12-17) table 1 -----	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 July 2001

Date of mailing of the international search report

06/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Geyt, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03114

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0552518 A	28-07-1993	DE 69204819 D	19-10-1995
		DE 69204819 T	23-05-1996
		ES 2078650 T	16-12-1995
EP 0758637 A	19-02-1997	DE 19529855 A	20-02-1997
		CN 1290683 A	11-04-2001
		CN 1145352 A, B	19-03-1997
		DE 59603541 D	09-12-1999
		ES 2139997 T	16-02-2000
		JP 9059195 A	04-03-1997
		US 5785823 A	28-07-1998
EP 0812815 A	17-12-1997	US 5783733 A	21-07-1998
		CN 1169977 A	14-01-1998
		CZ 9701821 A	18-02-1998
		DE 69705161 D	19-07-2001
		JP 10059888 A	03-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In tionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03114

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C39/16 C07C37/68

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 552 518 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 28. Juli 1993 (1993-07-28) Spalte 6, Zeile 25 - Zeile 45 ---	1-5
X	EP 0 758 637 A (BAYER AG) 19. Februar 1997 (1997-02-19) Beispiel 1 ---	1-5
A	EP 0 812 815 A (GENERAL ELECTRIC COMPANY) 17. Dezember 1997 (1997-12-17) Tabelle 1 -----	1-5

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

30. Juli 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

06/08/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Geyt, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03114

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0552518 A	28-07-1993	DE 69204819 D	19-10-1995
		DE 69204819 T	23-05-1996
		ES 2078650 T	16-12-1995
EP 0758637 A	19-02-1997	DE 19529855 A	20-02-1997
		CN 1290683 A	11-04-2001
		CN 1145352 A,B	19-03-1997
		DE 59603541 D	09-12-1999
		ES 2139997 T	16-02-2000
		JP 9059195 A	04-03-1997
		US 5785823 A	28-07-1998
EP 0812815 A	17-12-1997	US 5783733 A	21-07-1998
		CN 1169977 A	14-01-1998
		CZ 9701821 A	18-02-1998
		DE 69705161 D	19-07-2001
		JP 10059888 A	03-03-1998